

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 10-025472

(43)Date of publication of application : 27.01.1998

(51)Int.Cl.

G09K 11/06
H05B 33/14

(21)Application number : 08-183610

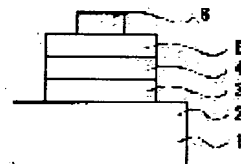
(71)Applicant : FUTABA CORP

(22)Date of filing : 12.07.1996

(72)Inventor : TAKAHASHI HISAMITSU
TSURUOKA YOSHIHISA
TANAKA SATORU
MIYAUCHI TOSHIO**(54) ORGANIC ELECTROLUMINESCENT ELEMENT AND MATERIAL FOR ORGANIC ELECTROLUMINESCENT ELEMENT****(57)Abstract:**

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide an organic EL element material having heat stability, a high purity as a blue light and a high efficiency.

SOLUTION: This element is composed of a glass substrate 1, a transparent anode 2, TPD 3 as a hole injection and transport layer, an organic luminescent layer 4, Alq3 5 as an electron injection and transport layer and a cathode 6. The organic luminescent layer is made of μ -oxy-di[bis(2-(2-benzoxazolyl)-phenolato) aluminum (III)] being an aluminum complex. A direct current voltage is applied between the anode 2 and the cathode 2 so that the anode 2 may be positive in potential, and the cathode 5 may be negative in potential. The organic luminescent layer emits a blue EL emission having an intensity of 1314cd/m² at the maximum when the applied voltage is 16V. It has an emission spectrum having a peak wavelength of 420nm and chromaticity coordinates: x=0.185 and y=0.178, so that it has a high purity as a blue light. The organic EL element material is stable against heat and resistant to deterioration. Since the element structure is a three-layer structure in which the organic luminescent layer is sandwiched between the electron injection and transport layer and the hole injection and transport layer, the diffusion of excitons into the electrodes can be inhibited. Therefore, the efficiency can be improved and the ineffective current can be reduced with a consequent improved lifetime.

**LEGAL STATUS**

[Date of request for examination] 02.04.2003

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number] 3752734

[Date of registration] 22.12.2005

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平10-25472

(43)公開日 平成10年(1998)1月27日

| (51)Int.Cl. ⁹ | 識別記号 | 庁内整理番号 | F I | 技術表示箇所 |
|--------------------------|------|--------|---------------|--------|
| C 0 9 K 11/06 | | | C 0 9 K 11/06 | Z |
| H 0 5 B 33/14 | | | H 0 5 B 33/14 | |

審査請求 未請求 請求項の数 5 O L (全 13 頁)

(21)出願番号 特願平8-183610

(22)出願日 平成8年(1996)7月12日

(71)出願人 000201814

双葉電子工業株式会社
千葉県茂原市大芝629

(72)発明者 高橋 尚光

千葉県茂原市大芝629 双葉電子工業株式
会社内

(72)発明者 鶴岡 誠久

千葉県茂原市大芝629 双葉電子工業株式
会社内

(72)発明者 田中 哲

千葉県茂原市大芝629 双葉電子工業株式
会社内

(74)代理人 弁理士 西村 教光

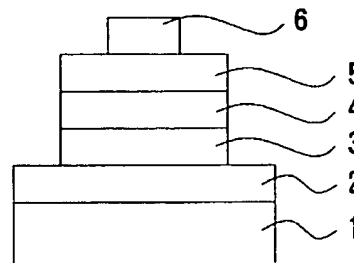
最終頁に続く

(54)【発明の名称】 有機エレクトロルミネッセンス素子および有機エレクトロルミネッセンス素子材料

(57)【要約】

【課題】熱に対して安定で、青色発光の純度が高く、効率が高い有機EL素子材料を提供する。

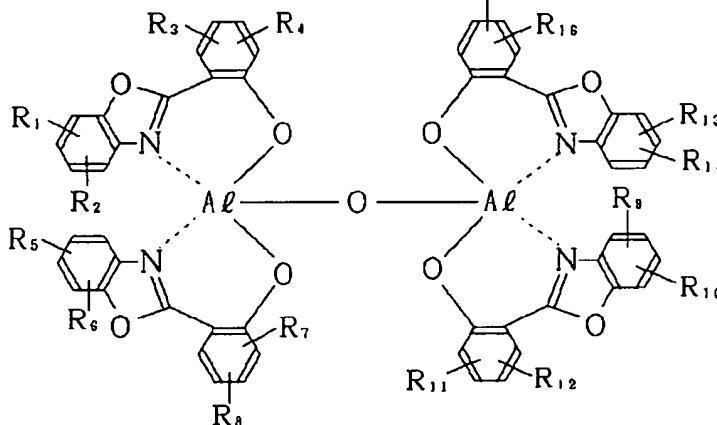
【解決手段】有機EL素子は、ガラス製の基板1と、透明なアノード2と、正孔注入輸送層であるTPD3と、有機発光層4と、電子注入輸送層であるAlq₃5と、カソード6から構成される。有機発光層は、アルミニウム錯体であるμ-オキソージ[ビス(2-(2-ベンゾオキサゾリル)-フェノラト)アルミニウム(III)]である。アノード2に+、カソード6-の直流電圧をかける。有機発光層4は16Vで最大1314cd/m²の青色のEL発光を示した。発光スペクトルのピーク波長は420nmであり、色度座標はx=0.185、y=0.178で、青色としての純度が高い。前記有機EL素子材料は熱に対して安定で劣化しにくい。素子構造が有機発光層を電子注入輸送層と正孔注入輸送層で挟む3層構造なので、励起子の電極への拡散が防止されて効率が向上し、無効電流が減少して寿命が改善される。



【特許請求の範囲】

【請求項1】 少なくとも一方が透明である一対の電極の間に電子注入輸送層と有機発光層と正孔注入輸送層が順次積層された有機エレクトロルミネッセンス素子において、前記有機発光層が、2-(2-ヒドロキシフェニル)ベンゾオキサゾール骨格を持つ配位子からなるアルミニウム錯体を有する有機エレクトロルミネッセンス素子。

【請求項2】 前記アルミニウム錯体が、 μ -オキソジ[ビス(2-(2-ベンゾオキサゾリル)-フェノラ



但しR1ないしR16は、それぞれ独立に、水素原子、ハロゲン原子、アルキル基、シアノ基、ニトロ基、エステル基、アミノ基、モノまたはジ置換アミノ基、アシルアミノ基、水酸基、アルコキシ基、メルカプト基、アルキルオキシ基、アルキルチオ基、アリールオキシ基、アリールチオ基、シロキシ基、アシル基、シクロアルキル基、カルバモイル基、カルボン酸基、スルホン酸基、イミド基、置換もしくは未置換の脂肪族基、置換もしくは未置換の脂肪族環基、置換もしくは未置換の炭素環式芳香族環基、置換もしくは未置換の複素環式芳香族環基、置換もしくは未置換の複素環基を表す。

【請求項5】 隣接した前記置換基同士で、置換もしくは未置換の脂肪族環、置換もしくは未置換の炭素環式芳香族環、置換もしくは未置換の複素環式芳香族環、置換もしくは未置換の複素環を形成する請求項4記載の有機エレクトロルミネッセンス素子材料。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は有機エレクトロルミネッセンス素子（以下、有機EL素子と呼ぶ）と、有機エレクトロルミネッセンス素子の有機発光層に適した有機エレクトロルミネッセンス素子材料（以下、有機EL素子材料と呼ぶ）に関する。

【0002】

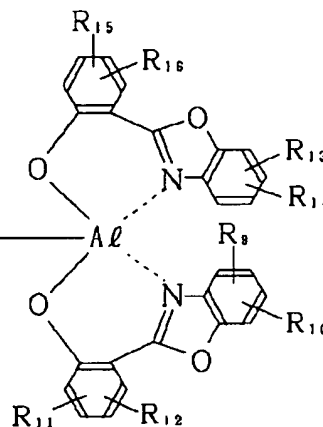
【従来技術の説明】有機EL素子は、蛍光性有機化合物を含む有機発光層としての薄膜を陰極と陽極で挟んだ積

層構造の発光素子であり、前記有機発光層に電子及び正孔を注入して再結合させることによって蛍光スペクトルと一致した電界発光を生じさせるものである。

【請求項3】 前記有機発光層に前記アルミニウム錯体とは異なる蛍光性物質が添加された請求項1記載の有機エレクトロルミネッセンス素子。

【請求項4】 下記化1で表される有機エレクトロルミネッセンス素子材料。

【化1】



層構造の発光素子であり、前記有機発光層に電子及び正孔を注入して再結合させることによって蛍光スペクトルと一致した電界発光を生じさせるものである。

【0003】前記有機EL素子の構造としては、①正孔輸送層と有機発光層を組み合わせた構造、②電子輸送層と有機発光層を組み合わせた構造、③正孔輸送層と電子輸送層で有機発光層を挟んだ構造、の3つの構造を、それぞれアノード・カソード間に設けた構造のものが知られている。

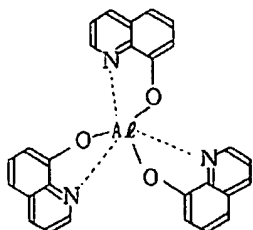
【0004】図5は、正孔輸送層と有機発光層を組み合わせた前記①の構造の有機ELの基本構成を示す。透光性の基板100の上には、ITO (Indium Tin Oxide) 等の透光性のアノード101と、正孔輸送層102と、有機発光層103と、Mg:Ag合金等のカソード104が、順次積層されている。ここで有機薄膜である正孔輸送層102と有機発光層103の各層の厚みは、それぞれ50nm程度である。カソード104にマイナス、アノード101にプラスの直流電流を印加すると有機発光層103が発光する。この発光をITO側から基板100を通して取り出す。各層の成膜は真空蒸着で行っている。

【0005】ここで前記有機発光層103は化2で表されるAlq₃である。Alq₃は、中心のAlに8-ハイドロキシキノリンがキレート結合したキレート錯体である8-ハイドロキシキノリンアルミニウムである。このAlq₃からなる前記有機発光層103はビー

ク波長550nmの緑色発光を示した。

【0006】

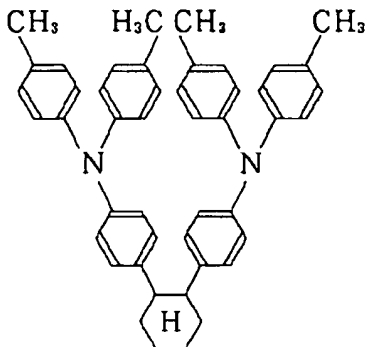
【化2】



【0007】ここで前記正孔輸送層102は化3で表されるジアミン(Diamine)である。

【0008】

【化3】

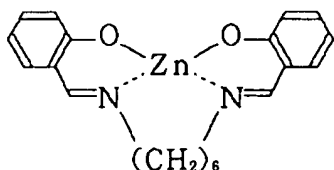


【0009】前記Alq₃は、前記有機発光層103に用いる有機EL素子材料としては発光輝度や熱的な安定性の面等において優れた材料であるといえるが、その発光色は前述の通り緑色である。有機EL素子をマルチカラー化又はフルカラー化するには、緑色発光の有機EL素子材料に加え、さらに十分な発光輝度と実用的な色純度を備えた青色と赤色に発光する有機EL素子材料(蛍光体)が必要となる。

【0010】青色発光を示す有機EL素子材料としては、例えば化4で表されるアゾメチン亜鉛錯体Zn(1AZM-Hex)や、化5で表されるベンゾオキサゾール亜鉛錯体Zn(OXZ)₂が知られている。

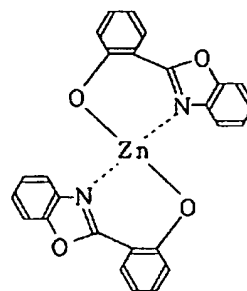
【0011】

【化4】



【0012】

【化5】



【0013】

【発明が解決しようとする課題】上に例示したように、有機材料で青色の蛍光を示すものは多いが、有機EL用材料として使用できるものは少ない。それは次に示す必要条件が満足されていないためである。

【0014】(1) 薄膜の蛍光が実用可能な純度の青色であること。

(2) 薄膜が熱的に安定であり、長期保存でも凝集しないこと。即ち、融点が高いと、薄膜は熱によって結晶化する等物理的に変化し、亀裂が生じてリーク電流が流れて劣化する原因になる。よって、有機EL用材料としては、従来優れているとされてきた前記Alq₃(融点418℃)と同等かさらに融点が高くて熱的安定性の高いものが好ましい。

(3) 正孔輸送層と有機発光層を組み合わせた前記①の構造の有機EL素子において正孔輸送層とのエネルギーギャップが小さくならず、エキサイプレックスを形成しないこと。エキサイプレックスが形成されるとEL発光は青色でなく緑色になる場合がある。

(4) 電子と正孔が注入でき、キャリアの移動が可能なこと。

【0015】上述の観点から従来の青色発光の有機EL素子材料を検討すると、例えば前述した化4のアゾメチン亜鉛錯体Zn(1AZM-Hex)は蛍光のピーク波長が450nmと青色ではあるが、融点が353℃とAlq₃の418℃に比べると低い。また化5のベンゾオキサゾール亜鉛錯体Zn(OXZ)₂は蛍光のピークが493nmと青緑色であり、融点も354℃であり化4と同様に低い等の問題がある。

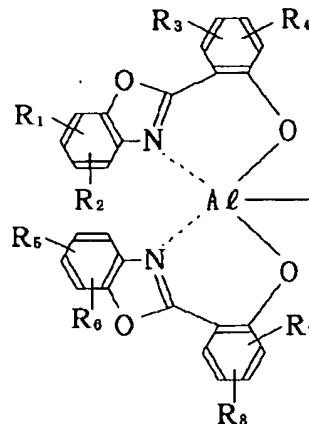
【0016】本発明は、熱に対して安定であり、純度の高い青色発光が得られ、励起子の電極への拡散が防げるために効率が高い有機EL素子材料と、これを用いた有機EL素子を提供することを目的としている。

【0017】

【課題を解決するための手段】請求項1に記載された有機エレクトロルミネッセンス素子は、少なくとも一方が透明である一対の電極の間に電子注入輸送層と有機発光層と正孔注入輸送層が順次積層された有機エレクトロルミネッセンス素子において、前記有機発光層が、2-(2-ヒドロキシフェニル)ベンゾオキサゾール骨格を持つ配位子からなるアルミニウム錯体を有している。

【0018】請求項2に記載された有機エレクトロルミネッセンス素子は、請求項1記載の有機エレクトロルミネッセンス素子において、前記アルミニウム錯体が、 μ -オキサジ[ビス(2-(2-ベンゾオキサゾリル)-フェノラト)アルミニウム(III)]および/またはその誘導体であることを特徴としている。

【0019】請求項3に記載された有機エレクトロルミ



【0022】但しR1ないしR16は、それぞれ独立に、水素原子、ハロゲン原子、アルキル基、シアノ基、ニトロ基、エステル基、アミノ基、モノまたはジ置換アミノ基、アシルアミノ基、水酸基、アルコキシ基、メルカプト基、アルキルオキシ基、アルキルチオ基、アリールオキシ基、アリールチオ基、シロキシ基、アシル基、シクロアルキル基、カルバモイル基、カルボン酸基、スルホン酸基、イミド基、置換もしくは未置換の脂肪族基、置換もしくは未置換の脂肪族式環基、置換もしくは未置換の炭素環式芳香族環基、置換もしくは未置換の複素環式芳香族環基、置換もしくは未置換の複素環基を表す。

【0023】請求項5に記載された有機エレクトロルミネッセンス素子材料は、請求項4記載の有機エレクトロルミネッセンス素子材料において、隣接した前記置換基同士で、置換もしくは未置換の脂肪族式環、置換もしくは未置換の炭素環式芳香族環、置換もしくは未置換の複素環式芳香族環、置換もしくは未置換の複素環を形成したことを特徴としている。

【0024】

【実施例】本発明者等は、青色発光の有機エレクトロルミネッセンス素子材料としてキレート錯体について鋭意研究した結果、オキサジアゾールを配位子としたアルミニウム錯体が優れた性質を有していることを見いだすに至った。化7は、2-(2-ヒドロキシフェニル)ベンゾオキサゾール骨格を有する配位子を備えたアルミニウム錯体において、配位子が4つでそれらが同じ場合の一般式を示す。

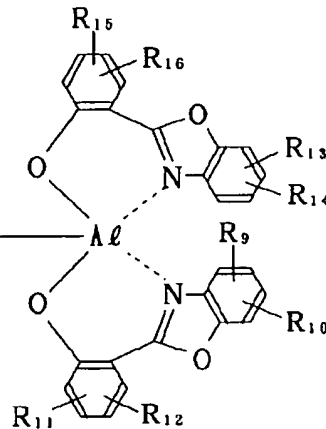
【0025】

ネッセンス素子は、請求項1記載の有機エレクトロルミネッセンス素子の有機発光層に前記アルミニウム錯体とは異なる蛍光性物質を添加したことを特徴としている。

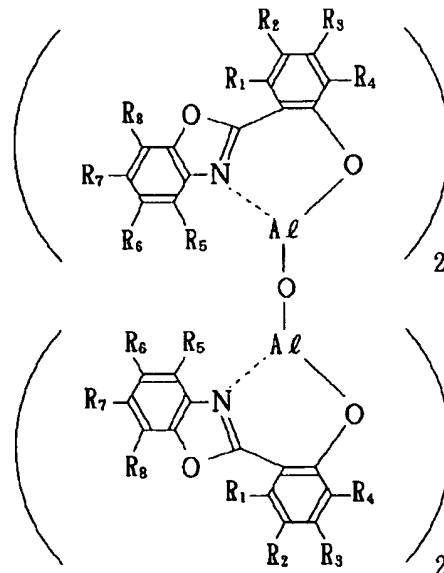
【0020】請求項4に記載された有機エレクトロルミネッセンス素子材料は、下記化6で表される。

【0021】

【化6】



【化7】



【0026】ここでR1～R8はそれぞれ独立に、水素原子、ハロゲン原子、シアノ基、ニトロ基、アミノ基、カルボキシ基、スルホン基、アシルアミノ基、エステル基、モノまたはジ置換アミノ基、アルコキシ基、メルカプト基、またはメチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、sec-ブチル基、tert-ブチル基、ペンチル基、ヘキシル基、ヘプチル基、オクチル基、ステアリル基、トリクロロメチル基、アミノメチル基、アセトキシメチル基、アセトオキシエチル基、アセトオキシプロピル基、アセトオキシブチル基、ヒドロキシメチル基、ヒドロキシエチル基、ヒドロキシプロピル基、ヒ

ドロキシルブチル基、ビニル基、スチリル基、アセチレン基、アルコキシ基、メルカプト基、アルキルオキシ基、アルキルチオ基、アリールオキシ基、アリールチオ基、シロキシ基、アシル基、シクロアルキル基、カルバモイル基等の置換基および置換もしくは未置換の非環式炭化水素基、シクロプロピル基、シクロヘキシル基、1, 3-シクロヘキサジエニル基、2-シクロペンテン-1-イル基、2, 4-シクロペンタジエン-1-イリデニル基、フェニル基、ピフェニレニル基、トリフェニレニル基、テトラフェニレニル基、2-メチルフェニル基、3-ニトロフェニル基、4-メチルチオフェニル基、3, 5-ジシアノフェニル基、o-, m-, p-トリル基、キシリル基、o-, m-, p-クメニル基、メシチル基等の置換もしくは未置換の単環式炭化水素基、ベンタレニル基、インデニル基、ナフチル基、アズレニル基、ヘプタレニル基、アセナフチレニル基、フェナレニル基、フロオレニル基、アントリル基、アントラキノニル基、3-メチルアントリル基、フェナントリル基、トリフェニレニル基、ピレニル基、クリセニル基、2-エチル-1-クリセニル基、ピセニル基、ペリレニル基、6-クロロペリレニル基、ペンタフェニル基、ペンタセニル基、テトラフェニレニル基、ヘキサフェニル基、ヘキサセニル基、ルビセニル基、コロネニル基、トリナフチレニル基、ヘプタフェニル基、ピラントレニル基、オパレニル基等の置換もしくは未置換の縮合多環式炭化水素、チエニル基、フリル基、ピロリル基、イミダゾリル基、ピラゾリル基、ピリジル基、ピラジニル基、ピリミジニル基、ピリダジニル基、インドリル基、キノリル基、イソキノリル基、フタラジニル基、キノキサリニル基、キナゾリル基、カルバゾリル基、アクリジニル基、フェナジニル基、フルフリル基、イソチアゾリル基、イソキサゾリル基、フラザニル基、フェノキサジニル基、ベンゾチアゾリル基、ベンゾオキサゾリル基、ベンズイミダゾリル基、2-メチルピリジル基、3-シアノピリジル基等の置換もしくは未置換の複素環基または置換もしくは未置換の芳香族複素環基、水素基、メトキ

シ基、エトキシ基、プロボキシ基、ブトキシ基、sec-ブトキシ基、tert-ブトキシ基、ベンチルオキシ基、ヘキシルオキシ基、ステアリルオキシ基、フェノキシ基、メチルチオ基、エチルチオ基、プロピルチオ基、ブチルチオ基、sec-ブチルチオ基、tert-ブチルチオ基、ベンチルチオ基、ヘキシルチオ基、ヘプチルチオ基、オクチルチオ基、フェニルチオ基、アミノ基、メチルアミノ基、ジメチルアミノ基、エチルアミノ基、ジエチルアミノ基、ジプロピルアミノ基、ジブチルアミノ基、ジフェニルアミノ基、ビス(アセトオキシメチル)アミノ基、ビス(アセトオキシエチル)アミノ酸、ビス(アセトオキシプロピル)アミノ酸、ビス(アセトオキシブチル)アミノ酸、ジベンジルアミノ基、メチルスルファモイル基、ジメチルスルファモイル基、エチルスルファモイル基、ジエチルスルファモイル基、プロピルスルファモイル基、ブチルスルファモイル基、フェニルスルファモイル基、ジフェニルスルファモイル基、メチルカルバモイル基、ジメチルカルバモイル基、エチルカルバモイル基、ジエチルカルバモイル基、プロピルカルバモイル基、ブチルカルバモイル基、フェニルカルバモイル基、メチルカルボニルアミノ基、エチルカルボニルアミノ基、プロピルカルボニルアミノ基、ブチルカルボニルアミノ基、フェニルカルボニルアミノ基、メトキシカルボニルアミノ基、エトキシカルボニルアミノ基、プロボキシカルボニルアミノ基、ブトキシカルボニルアミノ基、フェノキシカルボニル基、2-(2-エトキシエトキシ)エトキシ基、2-(2-エトキシエトキシ)エチルチオ基、2-[2-(2-エトキシエトキシ)エトキシ]エチルチオ基等であるが、これらの置換基のみに限定されるものではない。

【0027】表1は、化7に示した物質の具体的な例を実施例1～10として示しており、以下に各実施例の物質の合成方法等について説明する。

【0028】

【表1】

| 実施例 No. | R1~R4 | R5~R8 |
|---------|-------|---------------------|
| 1 | H | H |
| 2 | H | R5=CH ₃ |
| 3 | H | R6=OCH ₃ |
| 4 | H | R7=Ph |
| 5 | H | R7=CN |
| 6 | H | R7=OPh |
| 7 | H | R6=シクロHex |
| 8 | H | R7=F |
| 9 | H | R7=NH ₂ |
| 10 | H | R7=チエニル基 |

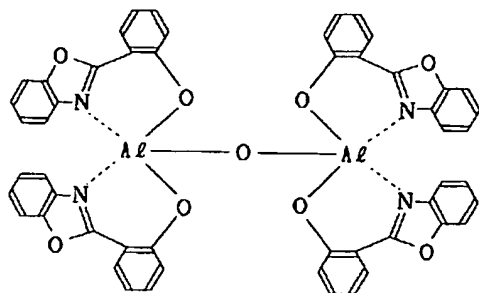
【0029】(1) 実施例1

実施例1の有機エレクトロルミネッセンス素子材料であ

る $\text{Al}_2\text{O}(\text{OXZ})_4$ の構造式を化8に示す。

【0030】

【化8】



【0031】1) 合成方法

500 ml のビーカーにトルエン200 ml を入れ、さ

②元素分析: $\text{C}_{32}\text{H}_{32}\text{N}_4\text{O}_9\text{Al}_2$

| | C |
|-------|-------|
| 計算値/% | 68.57 |
| 測定値/% | 68.47 |

【0033】③熱分析

得られた粉末を熱重量-示差熱分析 (TG-DTA) により測定した。温度範囲は室温から500℃までとした。この結果、176.2℃と423.0℃に吸熱ピークが観測された。176.2℃は不純物の融点であり、423.0℃は $\text{Al}_2\text{O}(\text{OXZ})_4$ の融点である。Zn(OXZ)₂ の融点354℃や、Zn(1AZM-Hex) の融点353℃に比べ、融点が大幅に高くなっているおり、本実施例の物質が熱に対し安定な物質であることが分かった。

【0034】④蛍光スペクトル

得られた物質の粉末を0.1 mmol エタノール溶液とし、この物質の溶液の蛍光スペクトルを測定した。図2に示すように、417.2 nm にピークを持つ青色の蛍光スペクトルが観測された。この最大励起スペクトルは381 nm であった。

【0035】⑤薄膜の蛍光スペクトル

得られた物質の粉末をガラス基板に蒸着し、薄膜での蛍光スペクトルを測定した。図3に示すように、ピークが468 nm で、半値幅100 nm の青色の蛍光スペクトルであった。このスペクトルの最大励起波長は467 nm であった。

【0036】⑥イオン化ポテンシャル

得られた物質の粉末のイオン化ポテンシャルをサイクリックボルタンメトリーにより測定した。この結果、明確なピークは観測できなかったが4.96 (eV) 程度の値であった。

【0037】⑦バンドギャップ

得られた物質の粉末をガラス基板に蒸着し、その吸収からバンドギャップを求めた。Eg: 3.13 (eV) であった。

らに、2-(2-ヒドロキシフェニル)ベンゾオキサゾール4.22 g (0.02 mol) とアルミニウムジ-ノルマルブトキシモノエチルアセテート3.2 g (0.01 mol) を加え、室温で攪拌溶解する。この溶液を一昼夜放置する。次に減圧蒸留しトルエンを除去する。残った固形分をトルエンで洗浄する。その後真空中で乾燥した。この粗生成物の収率は50%であった。更にクロロホルムに溶かした後にクロロホルムを除去して行う再結晶や昇華精製により不純物を取り除き、有機EL材料として用いる。

【0032】2) 生成物の同定

生成物の構造は質量分析、元素分析、FT-IR、NMR、熱分析により決定した。

①質量分析: m/e 910 (M+)

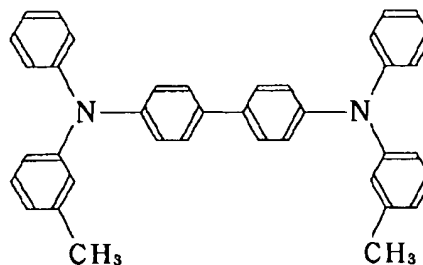
| | H | N |
|-------|------|------|
| 計算値/% | 3.51 | 6.15 |
| 測定値/% | 3.40 | 6.05 |

【0038】3) EL素子の製作

まず、比較例として、本実施例の有機EL素子材料を有機発光層とし、これに正孔注入輸送層を組み合わせた2層構造の有機EL素子を作成する。まず、ITO付きガラス基板を洗浄、乾燥後、真空蒸着装置にセットし10⁻⁵ torr の真空にした後、正孔注入輸送層としてのTPDを30 nm 蒸着し、次に本実施例の $\text{Al}_2\text{O}(\text{OXZ})_4$ を50 nm 蒸着した。化9はTPDの構造式を示す。

【0039】

【化9】



【0040】一旦真空を解除し、さらに上部電極としてマグネシウムを蒸着してEL素子を完成した。

【0041】この素子のITO側にプラス、マグネシウム側にマイナスの直流電圧をかけたところ、最大5 cd/m² の青色発光を示した。

【0042】この例によれば、有機発光層に正孔は入るが、カソードであるMgの仕事関数が大いので電子が入りにくいものと考えられる。このため光りにくく、輝度は上述した程度の数値に止まる。

【0043】そこで、有機発光層に電子を入れるために、本例の有機EL素子材料を有機発光層に用いた有機EL素子では、正孔注入輸送層と電子注入輸送層で有機

発光層を挟んだ構造を採用することとした。図1に示すように、アノード2であるITOが被着されたガラス製の基板1を洗浄、乾燥後、真空蒸着装置にセットし 10^{-5} torrの真空にした後、正孔注入輸送層としてのTPD3を30nm蒸着し、一旦真空を解除し、次に Al_2O_3 (OXZ)₄ からなる有機発光層4を35nm蒸着し、さらに電子注入輸送層としての Alq_3 5を25nm蒸着した。さらに上部電極であるカソード6としてMg:Ag合金 (又はAl:Li合金) を蒸着し、EL素子を完成した。なお、アノード2とTPD3の間にバッファ層としてm-MTDATAや銅-フクロシアニンを設けてもよい。

【0044】この有機EL素子のアノード2側 (ITO側) にアラス、カソード6側 (マグネシウム側) にマイナスの直流電圧をかけたところ、16Vで最大 1314 cd/m^2 の青色のEL発光を示した。その発光スペクトルを図4に示す。ピーク波長は420nmであり、色度座標はC. I. E. 色度図上において $x=0.185$ 、 $y=0.178$ であり、純度の高い青色発光が得られた。

【0045】比較例である2層構造の有機EL素子と、実施例1の3層構造の有機EL素子の事例から理解できるように、2層構造、即ちITO/TPD/ Al_2O_3 (OXZ)₄ /Mgの構造のEL素子では、本実施例の有機EL素子材料を用いてもほとんど有効な発光は得られない。これは有機発光層のLUMOレベルが1.82 (eV) であり、Mgの仕事関数が3.7 (eV) であることから、1.9 (eV) の障壁が存在するためにカソードから電子が注入され難いために発光輝度が低かったと考えられる。

【0046】そこで、前述し図1に示したように、カソード6と有機発光層4の間に電子注入輸送層として Alq_3 5を設けることにより、このエネルギー障壁を低くすることができた。 Alq_3 のLUMOレベルは2.35 (eV) であるから、カソードと Alq_3 の間が1.35 (eV) となり、 Alq_3 と Al_2O_3 (OXZ)₄ の間が0.53 (eV) となるため、有機発光層4へ電子が注入され易くなり、発光輝度が向上する。よって、本実施例の有機EL素子材料を有機発光層に用いた有機EL素子は、正孔注入輸送層と電子注入輸送層で有機発光層を挟んだ構造とすることが必要である。

【0047】前記正孔注入輸送層としては、TPDの他、例えば芳香族三級アミン、ヒドラゾン誘導体、カルバゾール誘導体、トリアゾール誘導体、イミダゾール誘導体、アミノ基を有するオキサジアゾール誘導体を用いることができる。

【0048】前記正孔注入輸送層を正孔注入層と正孔輸送層に分けて設置する場合、正孔注入輸送層用の化合物のなかから好ましい組み合わせを選択して用いることができる。この時、陽極 (ITO等) 側から、イオン化ポ

テンシャルの小さい化合物の層の順に積層することが好ましい。

【0049】具体的には、正孔注入層にはスターバーストアミンと呼ばれるトリフェニルアミン誘導体 (m-MTDATA等) や銅フクロシアニン等が用いられる。正孔輸送材料にはトリフェニルアミンの2量体であるTPD等を用いることができる。

【0050】電子注入輸送層としては、前記 Alq_3 の他、アルミキノリノールなどの有機金属錯体誘導体、オキサジアゾール誘導体、ピリジン誘導体、ピリミジン誘導体、キノリン誘導体、キノキサリン誘導体、ジフェニルキノロン誘導体、ペリレン誘導体、ニトロ置換フルオレン誘導体を使用できる。

【0051】電子注入輸送層を電子注入層と電子輸送層に分けて設置する場合は、電子注入輸送層用化合物の中から好ましい組み合わせを選択して用いることができる。この時陰極側から電子親和力の値の大きい化合物の層の順に積層することが好ましい。

【0052】化8に示した本実施例の有機EL素子用材料は青色発光であるが、この有機EL素子用材料をホスト材料とし、これに他の蛍光性物質をドープすることによって波長変換が可能である。例えば、他の蛍光性物質としてキナクリドン (黄緑)、ルブレン (黄)、クマリン (青緑)、スチリル色素 (長波長側の青) などの有機色素や、ユーロピウム錯体等の稀土類錯体を使用できる。蛍光性物質は1種類以上使用可能であり、その含有量は化8の5mol%以下が望ましい。このような化合物を使用することで発光スペクトルを長波長側にシフトすることができる。上述したような各色が出せれば、殆どの可視領域の色彩をカバーできるので、マルチカラー又はフルカラーの有機EL素子を実現することができる。

【0053】また前記有機発光層には一重項酸素クエンチャーを含有させることができる。このようなクエンチャーとしてはニッケル錯体、ルブレン、ジフェニルイソベンゾフラン、三級アミン等が使用できる。クエンチャーの含有量は化8の10mol%以下が望ましい。

【0054】前記有機発光層の厚さ、前記正孔注入輸送層の厚さ、前記電子注入輸送層の厚さは、特に限定されず、形成方法によっても異なるが、通常5~1000nm程度、特に8~200nmとすることが好ましい。

【0055】前記カソード6には仕事関数の小さい材料、例えばLi, Na, Mg, Al, Ag, Inあるいはこれらの1種以上を含む合金を用いることが好ましい。

【0056】前記有機EL素子を面発光させるためには、少なくとも一方の電極が透明ないし半透明である必要がある。具体的にはITO、 SnO_2 、Ni、Au、Pt、Pd、ポリピロール等の導電性ポリマー等で構成し、抵抗値を $10\sim30\Omega/\square$ の範囲に設定するとよい。

【0057】前記基板1には、この基板1を通して発光を取り出すため、ガラスや樹脂等の透明ないし半透明な材料を用いる。また基板1上に色フィルター膜や導電体反射膜を用いて発光色をコントロールしても良い。

【0058】前述した有機EL素子の製造方法において、前記カソード6および前記アノード2は蒸着法やスパッタ法等で形成することが好ましい。前記正孔注入輸

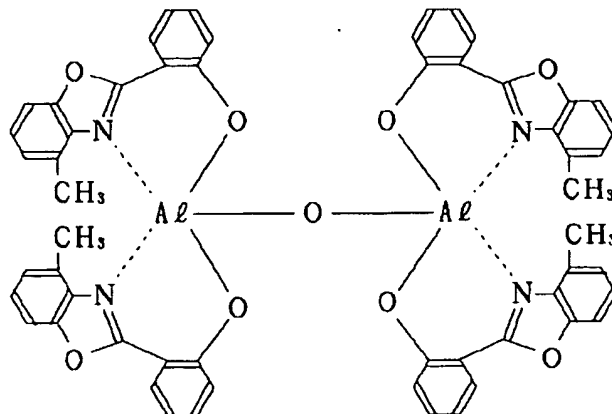
送層、前記有機発光層、前記電子注入輸送層は、真空蒸着法で形成するのが好ましい。

【0059】(2) 実施例2

実施例2の有機エレクトロルミネッセンス素子材料である $Al_2O(OXZ)_4$ の構造式を化10に示す。

【0060】

【化10】



【0061】1) 合成方法

500mlのビーカーにトルエン200mlを入れ、さらに、2-(2-ヒドロキシフェニル)-4-メチルベンゾオキサゾール4.5g(0.02mol)とアルミニウム-ジノルマルブトキシモノエチルアセテート3.2g(0.01mol)を加え、室温で攪拌溶解する。この溶液を一昼夜放置する。次に減圧蒸留しトルエンを除去する。残った固形分をトルエンで洗浄する。そ

元素分析: $C_{56}H_{40}N_4O_9Al_2$

| | C |
|-------|-------|
| 計算値/% | 69.57 |
| 測定値/% | 69.30 |

の後真空中で乾燥した。この粗生成物の収率は48%であった。更に再結晶や昇華精製を行ない不純物を取り除いてから有機EL材料として用いる。

【0062】2) 生成物の同定

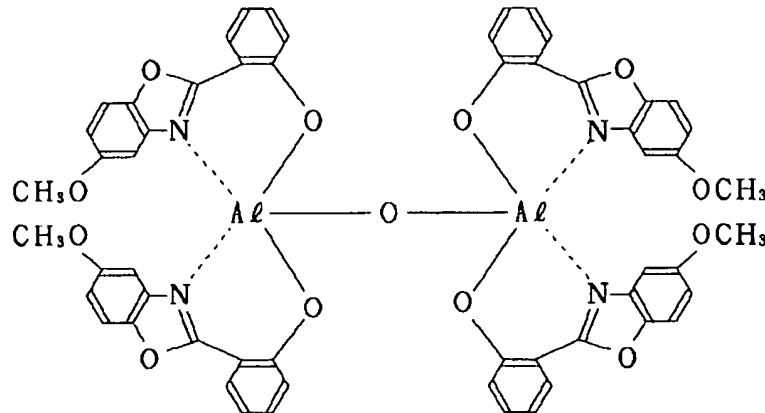
生成物の構造は質量分析、元素分析、FT-IR、NMR、熱分析により決定した。

質量分析: m/e 966 (M^+)

| H | N |
|------|------|
| 4.14 | 5.80 |
| 4.06 | 5.65 |

【0063】(3) 実施例3

実施例3の有機エレクトロルミネッセンス素子材料である $Al_2O(OXZ)_4$ の構造式を化11に示す。



【0065】1) 合成方法

500mlのビーカーにトルエン200mlを入れ、さ

らに、2-(2-ヒドロキシフェニル)-5-メトキシベンゾオキサゾール4.82g(0.02mol)とア

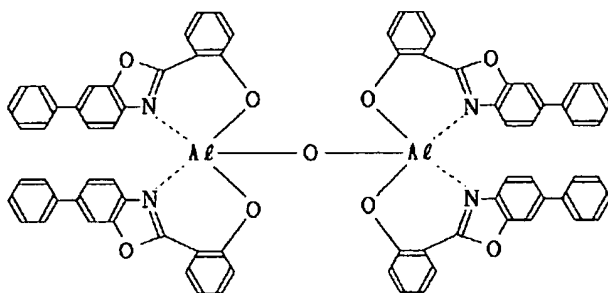
ルミニウム-ジ-ノルマルブトキシーモノエチルアセテート3.2g(0.01mol)を加え、室温で攪拌溶解する。この溶液を一昼夜放置する。次に減圧蒸留しトルエンを除去する。残った固形分をトルエンで洗浄する。その後真空中で乾燥した。この粗生成物の収率は45%であった。更に再結晶や昇華精製を行ない不純物を

元素分析: $C_{56}H_{40}N_4O_{13}Al_2$

| | C |
|-------|-------|
| 計算値/% | 65.24 |
| 測定値/% | 65.12 |

【0067】(4) 実施例4

実施例4の有機エレクトロルミネッセンス素子材料である $Al_2O(OXZ)_4$ の構造式を化12に示す。



【0069】1) 合成方法

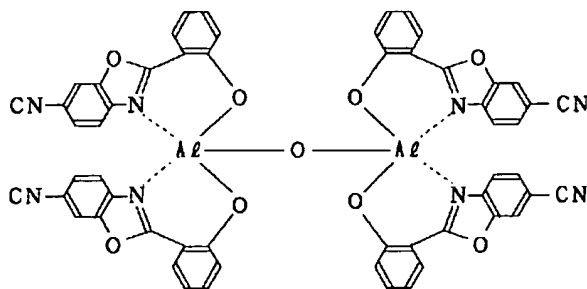
500mlのビーカーにトルエン200mlを入れ、さらに、2-(2-ヒドロキシフェニル)-6-フェニルベンゾオキサゾール5.74g(0.02mol)とアルミニウム-ジ-ノルマルブトキシーモノエチルアセテート3.2g(0.01mol)を加え、室温で攪拌溶解する。この溶液を一昼夜放置する。次に減圧蒸留しトルエンを除去する。残った固形分をトルエンで洗浄し、

元素分析: $C_{76}H_{48}N_4O_9Al_2$

| | C |
|-------|-------|
| 計算値/% | 75.12 |
| 測定値/% | 75.22 |

【0071】(5) 実施例5

実施例5の有機エレクトロルミネッセンス素子材料である $Al_2O(OXZ)_4$ の構造式を化13に示す。



【0073】1) 合成方法

500mlのビーカーにトルエン200mlを入れ、さらに、2-(2-ヒドロキシフェニル)-6-シアノベンゾオキサゾール4.22g(0.02mol)とアル

ミニウム-ジ-ノルマルブトキシーモノエチルアセテート3.2g(0.01mol)を加え、室温で攪拌溶解する。この溶液を一昼夜放置する。次に減圧蒸留しトルエンを除去する。残った固形分をトルエンで洗浄する。

【0066】1) 生成物の同定

生成物の構造は質量分析、元素分析、FT-IR、NMR、熱分析により決定した。

質量分析: m/e 1030 (M+)

【0068】

【化12】

その後真空中で乾燥した。この粗生成物の収率は52%であった。更に再結晶や昇華精製を行ない不純物を取り除いてから有機EL材料として用いる。

【0070】2) 生成物の同定

生成物の構造は質量分析、元素分析、FT-IR、NMR、熱分析により決定した。

質量分析: m/e 1214 (M+)

【0072】

【化13】

ミニウム-ジ-ノルマルブトキシーモノエチルアセテート3.2g(0.01mol)を加え、室温で攪拌溶解する。この溶液を一昼夜放置する。次に減圧蒸留しトルエンを除去する。残った固形分をトルエンで洗浄する。

その後真空中で乾燥した。この粗生成物の収率は50%であった。更に再結晶や昇華精製を行ない不純物を取り除いてから有機EL材料として用いる。

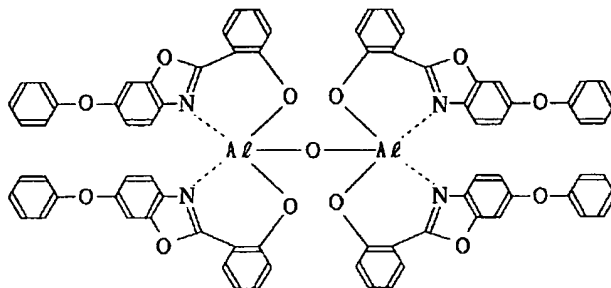
【0074】2)生成物の同定

元素分析: $C_{56}H_{28}N_8O_9Al_2$

| | C | H | N |
|-------|-------|------|-------|
| 計算値/% | 66.53 | 2.77 | 11.09 |
| 測定値/% | 66.61 | 2.62 | 11.14 |

【0075】(6)実施例6

実施例6の有機エレクトロルミネッセンス素子材料である $Al_2O(OXZ)_4$ の構造式を化14に示す。



【0077】1)合成方法

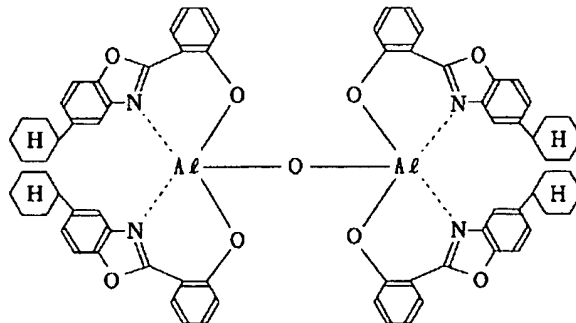
500mlのビーカーにトルエン200mlを入れ、さらに、2-(2-ヒドロキシフェニル)-6-フェノキシベンゾオキサゾール6.06g(0.02mol)とアルミニウム-ジ-ノルマルブトキシモノエチルアセテート3.2g(0.01mol)を加え、室温で攪拌溶解する。この溶液を一昼夜放置する。次に減圧蒸留しトルエンを除去する。残った固形分をトルエンで洗浄す

元素分析: $C_{76}H_{48}N_4O_{13}Al_2$

| | C | H | N |
|-------|-------|------|------|
| 計算値/% | 71.36 | 3.76 | 4.38 |
| 測定値/% | 71.35 | 3.81 | 4.21 |

【0079】(7)実施例7

実施例7の有機エレクトロルミネッセンス素子材料である $Al_2O(OXZ)_4$ の構造式を化15に示す。



【0081】1)合成方法

500mlのビーカーにトルエン200mlを入れ、さらに、2-(2-ヒドロキシフェニル)-5-シクロヘキシルベンゾオキサゾール5.86g(0.02mol)

生成物の構造は質量分析、元素分析、FT-IR、NMR、熱分析により決定した。

質量分析: m/e 1010 (M^+)

【0076】

【化14】

る。その後真空中で乾燥した。この粗生成物の収率は42%であった。更に再結晶や昇華精製を行ない不純物を取り除いてから有機EL材料として用いる。

【0078】2)生成物の同定

生成物の構造は質量分析、元素分析、FT-IR、NMR、熱分析により決定した。

質量分析: m/e 1278 (M^+)

【0080】

【化15】

1)とアルミニウム-ジ-ノルマルブトキシモノエチルアセテート3.2g(0.01mol)を加え、室温で攪拌溶解する。この溶液を一昼夜放置する。次に減圧蒸留しトルエンを除去する。残った固形分をトルエンで

洗浄する。その後真空中で乾燥した。この粗生成物の収率は49%であった。更に再結晶や昇華精製を行ない不純物を取り除いてから有機EL材料として用いる。

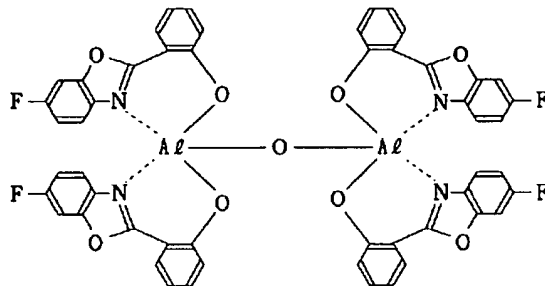
【0082】2)生成物の同定

元素分析: $C_{76}H_{72}N_4O_9Al_2$

| | C | H | N |
|-------|-------|------|------|
| 計算値/% | 73.67 | 5.82 | 4.52 |
| 測定値/% | 73.55 | 5.71 | 4.59 |

【0083】(8)実施例8

実施例8の有機エレクトロルミネッセンス素子材料である $Al_2O(OXZ)_4$ の構造式を化16に示す。



【0085】1)合成方法

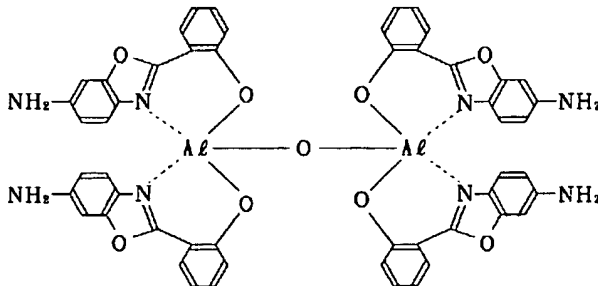
500mlのビーカーにトルエン200mlを入れ、さらに、2-(2-ヒドロキシフェニル)-6-フルオロベンゾオキサゾール4.58g(0.02mol)とアルミニウム-ジ-ノルマルブトキシ-モノエチルアセテート3.2g(0.01mol)を加え、室温で攪拌溶解する。この溶液を一昼夜放置する。次に減圧蒸留しトルエンを除去する。残った固形分をトルエンで洗浄す

元素分析: $C_{52}H_{28}N_4O_9Al_2F_4$

| | C | H | N |
|-------|-------|------|------|
| 計算値/% | 63.54 | 2.85 | 5.70 |
| 測定値/% | 63.50 | 2.76 | 5.65 |

【0087】(9)実施例9

実施例9の有機エレクトロルミネッセンス素子材料である $Al_2O(OXZ)_4$ の構造式を化17に示す。



【0089】1)合成方法

500mlのビーカーにトルエン200mlを入れ、さらに、2-(2-ヒドロキシフェニル)-6-アミノベンゾオキサゾール4.33g(0.02mol)とアルミニウム-ジ-ノルマルブトキシ-モノエチルアセテート3.2g(0.01mol)を加え、室温で攪拌溶解

生成物の構造は質量分析、元素分析、FT-IR、NMR、熱分析により決定した。

質量分析: m/e 1238 (M^+)

【0084】

【化16】

る。その後真空中で乾燥した。この粗生成物の収率は5%であった。更に再結晶や昇華精製を行ない不純物を取り除いてから有機EL材料として用いる。

【0086】2)生成物の同定

生成物の構造は質量分析、元素分析、FT-IR、NMR、熱分析により決定した。

質量分析: m/e 982 (M^+)

【0088】

【化17】

する。この溶液を一昼夜放置する。次に減圧蒸留しトルエンを除去する。残った固形分をトルエンで洗浄する。その後真空中で乾燥した。この粗生成物の収率は51%であった。更に再結晶や昇華精製を行ない不純物を取り除いてから有機EL材料として用いる。

【0090】2)生成物の同定

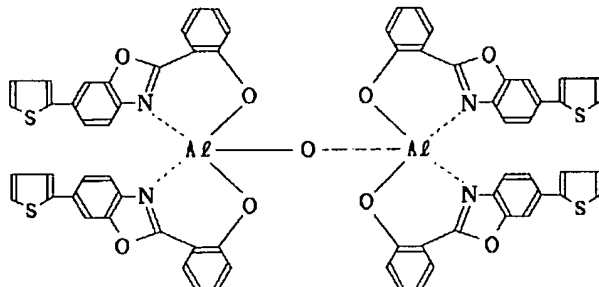
生成物の構造は質量分析、元素分析、FT-IR、NMR、熱分析により決定した。

元素分析: $C_{52}H_{36}N_8O_9Al_2$

| | C |
|-------|-------|
| 計算値/% | 64.33 |
| 測定値/% | 64.21 |

【0091】(10) 実施例10

実施例10の有機エレクトロルミネッセンス素子材料である $Al_2O(OXZ)_4$ の構造式を化18に示す。



【0093】1) 合成方法

500mlのビーカーにトルエン200mlを入れ、さらに、2-(2-ヒドロキシフェニル)-6-(2-チエニル)ベンゾオキサゾール5.87g(0.02mol)とアルミニウム-ジノルマルブトキシモノエチルアセテート3.2g(0.01mol)を加え、室温で攪拌溶解する。この溶液を一昼夜放置する。次に減圧蒸留しトルエンを除去する。残った固形分をトルエンで

元素分析: $C_{68}H_{40}N_4O_9S_4Al_2$

| | C |
|-------|-------|
| 計算値/% | 65.91 |
| 測定値/% | 65.76 |

【0095】以上説明した実施例2~10においては、合成した生成物の熱分析、蛍光スペクトル、イオン化ポテンシャル、バンドギャップ、有機EL素子の有機発光層に使用した場合の効果については説明しなかったが、実施例2~10におけるこれらの事項は実施例1の対応する各項目の記載と略同一の内容となった。即ち、実施例2~10の各物質は、融点が Alq_3 よりも高く、純度の高い青色の蛍光スペクトルを示し、イオン化ポテンシャルは Alq_3 よりも優れており、バンドギャップは実施例1と同程度であった。さらに、これらの物質を用いて製作した前記3層構造の有機EL素子は、実施例1と同程度の発光輝度と純度の高い青色発光を示した。

【0096】

【発明の効果】本発明の有機EL素子材料は熱に対して安定で劣化しにくく、純度の高い青色発光が得られる。そして、この有機EL素子材料を用いた有機EL素子によれば、従来の有機EL素子よりも保存安定性が良く純度の高い青色発光を行えるとともに、その素子構造が有機発光層を電子注入輸送層と正孔注入輸送層で挟んだ3層構造なので、励起子の電極への拡散が防止されて効率

質量分析: m/e 970 (M^+)

| | H | N |
|-------|------|-------|
| 計算値/% | 3.71 | 11.55 |
| 測定値/% | 3.63 | 11.45 |

【0092】

【化18】

洗浄する。その後真空中で乾燥した。この粗生成物の収率は56%であった。更に再結晶や昇華精製を行ない不純物を取り除いてから有機EL材料として用いる。

【0094】2) 生成物の同定

生成物の構造は質量分析、元素分析、FT-IR、NMR、熱分析により決定した。

質量分析: m/e 1238 (M^+)

が向上し、無効電流が減少して寿命が改善された。

【図面の簡単な説明】

【図1】図1は本発明の実施例1における有機EL素子の構造を示す図である。

【図2】図2は本発明の実施例1における有機EL素子材料の溶液中の蛍光スペクトルを示す図である。

【図3】図3の本発明の実施例1における有機EL素子材料の薄膜の蛍光スペクトルを示す図である。

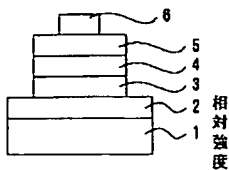
【図4】図4は本発明の実施例1における有機EL素子のスペクトルを示す図である。

【図5】図5は正孔輸送層と有機発光層を組み合わせた構造の有機ELの基本構成を示す図である。

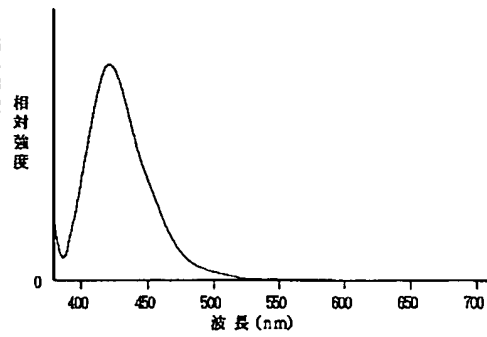
【符号の説明】

- 1 基板
- 2 電極としてのアノード
- 3 正孔注入輸送層としてのTPD
- 4 有機発光層
- 5 電子注入輸送層としての Alq_3
- 6 電極としてのカソード

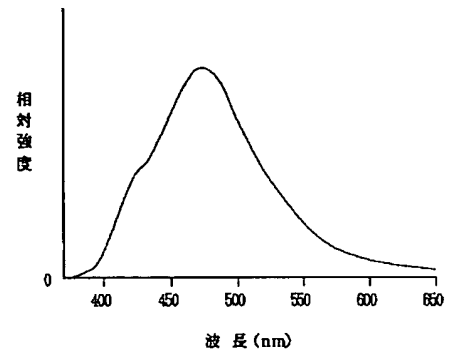
【図1】



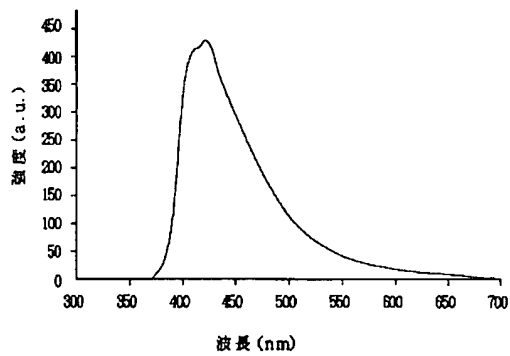
【図2】



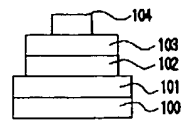
【図3】



【図4】



【図5】



フロントページの続き

(72)発明者 宮内 寿男
千葉県茂原市大芝629 双葉電子工業株式
会社内